

hiert. Die nach Abziehen des Ethers erhaltenen Säuren wurden zur Reinigung umkristallisiert^[13].

Eingegangen am 30. Juli,
in veränderter Fassung am 10. September 1984 [Z 944]

- [1] S. Wawzonek, R. C. Duty, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 74.
- [2] M. M. Baizer, J. L. Chruma, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1951.
- [3] M. M. Baizer, J. H. Wagenknecht, U.S.-Pat. 3 764 492 (1973); *Chem. Abstr.* 79 (1973) 142 364 b.
- [4] J. H. Wagenknecht, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 489.
- [5] R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, M. Galluzzo, B. Giannici, *Chim. Ind. (Milano)* 55 (1973) 156.
- [6] J. Fisher, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 743.
- [7] S. Gambino, G. Silvestri, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3025.
- [8] S. Gambino, G. Filardo, G. Silvestri, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 549.
- [9] H. Matschiner, W. D. Rudolf, H. H. Ruettinger, DDR-Pat. 203 537 (1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) 156 235 z.
- [10] M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon, J. F. Fauvarque, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 621.
- [11] T. Matsue, S. Kitahara, T. Osa, *Denki Kagaku* 50 (1982) 732; *Chem. Abstr.* 98 (1983) 24491 k.
- [12] F. Barba, A. Guirado, A. Zapata, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1335.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur: Die Elektrocarboxylierung von Benzylidenchlorid nach dem gleichen Verfahren ergibt Chlor(phenyl)essigsäure und Phenylmalonsäure: G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Greco, A. Gulotta, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4307.

Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ als Komplexlignand**

Von Otto J. Scherer*, Helmut Sitzmann und
Gotthelf Wolmershäuser

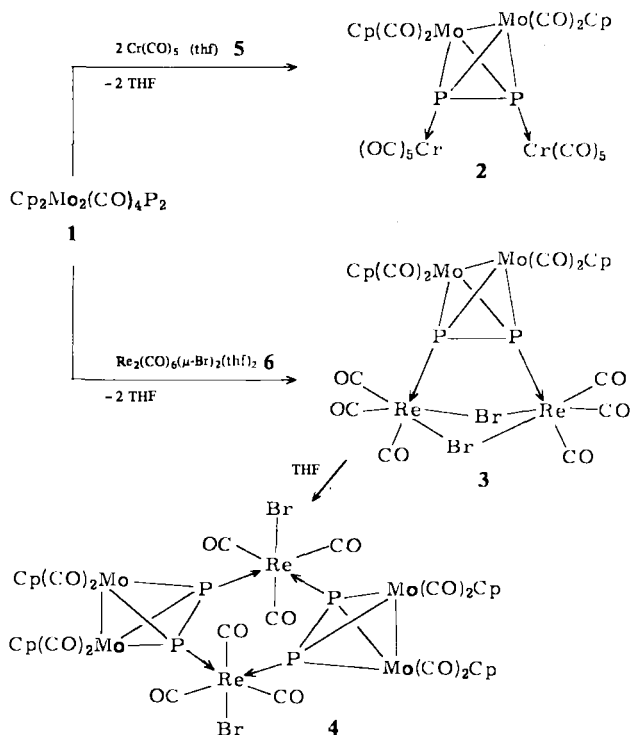
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, die freien Elektronenpaare der P₂-Einheit des isolierten Co₂(CO)₈P₂ zur Koordination mit Übergangsmetallen heranzuziehen, waren erfolglos^[1a] und führten zu der Annahme, daß dieser Molekülteil nur sehr schwache Donoreigenschaften hat^[1]. Setzt man dagegen Halogenphosphandiyl- oder Halogenphosphan-Komplexe mit Tetracarbonylcobaltat um, dann läßt sich z. B. Co₂(CO)₈P₂[Cr(CO)₅]₂ aufbauen, ein Komplex, bei dem erstmals P₂ als Achtelektronenligand fungiert^[2].

Das von uns hergestellte Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ 1^[3] eignet sich sowohl zur terminalen als auch zur verbrückenden P-Koordination. So reagiert 1 mit dem Chromkomplex 5 zu 2 und mit dem Rheniumkomplex 6 zu 3; 3 wandelt sich in Tetrahydrofuran (THF) in 4 um. 2 (leicht löslich in CH₂Cl₂) und 4 (in Spuren in CH₂Cl₂ löslich) bilden dunkelrote Kristalle^[4], 3 (schwer löslich in CH₂Cl₂) bildet orangefarbene Kristalle^[4].

Die Kristallstrukturanalyse^[5] zeigt, daß bei 3 (Abb. 1) ein Re₂Br₂-Vierring (Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr₂-Ebenen 37,9°) durch die P₂-Tetraederkante des P₂Mo₂-Clusters überbrückt ist. Beim zentrosymmetrischen Molekül 4 (Abb. 2) bilden die beiden Re-Atome (unverzerrt oktaedrische Umgebung) sowie die P₂-Einheiten einen ebenen Sechsering (Winkelsumme 719,6°). Abstände und Winkel des koordinierten P₂Mo₂-Tetraeders unterscheiden sich bei 3 und 4 nur unwesentlich von denen des freien Liganden 1^[3a]. Die Re-P-Abstände liegen in dem bei [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-Ph₂P-PPh₂)]^[6a], [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-RR'N-P=NR)]^[6b] und [Re₂(μ-Br)₂-

(CO)₆μ-(H₃CPNR)₂]^[6c], R = CMe₃, R' = SiMe₃, gefundenen Bereich.



Mit der Synthese von 2, 3 und 4 werden die vielseitigen Ligandeneigenschaften von 1 aufgezeigt; außer dem bislang einzigen Komplextyp mit P₂ als Achtelektronenligand^[2] gibt es nun erste Beispiele mit verbrückender Koordination.

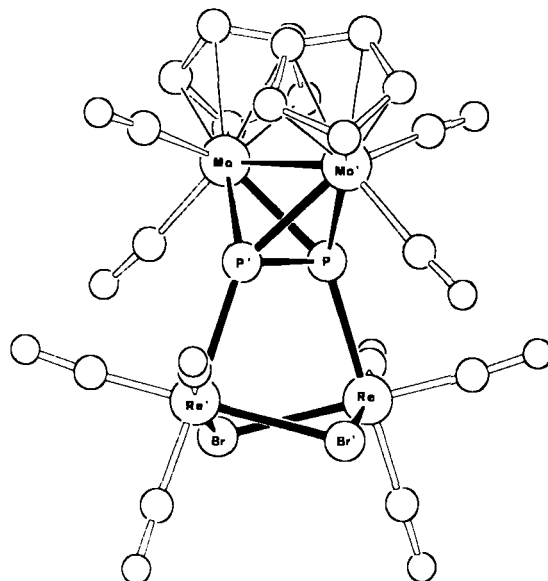


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P' 2.093(8), Mo-Mo' 3.077(2), Re...Re' 3.878(1), P-Mo 2.507(4), P'-Mo 2.427(4), Re-P 2.490(4), Re-Br 2.662(2), Re'-Br 2.661(2); P'-P-Re 110.7(6), Re-Br-Re' 93.5(1), Br-Re-Br' 79.2(1), P-Re-C(tr) 179.7(3); das Molekül hat kristallographisch C_s-Symmetrie.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Sitzmann,
Dr. G. Wolmershäuser
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Promotionsstipendium für H. S.).

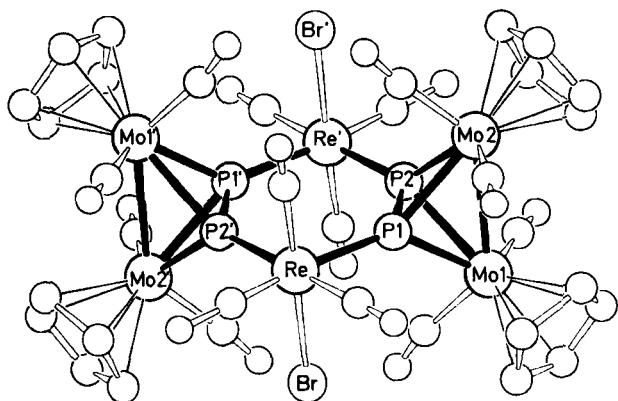


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.071(9), P1–Re 2.477(7), P2–Re 2.489(7), Re–Br 2.596(3), Mo1–Mo2 3.034(2), P1–Mo1 2.441(7), P1–Mo2 2.542(7), P2–Mo1 2.536(6), P2–Mo2 2.429(6); P2–P1–Re 135.4(3), Re–P2–P1 135.3(3), P1–Re–P2' 89.1(3), Mo1–P1–Re 141.6(3), Mo2–P1–Re 139.3(3), Mo1–P2–Re' 140.2(3), Mo2–P2–Re' 140.2(3).

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 27. September 1984 [Z 952]

- [1] a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105; b) D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [2] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463.
- [3] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; b) **1** entsteht auch bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})\text{MoX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PH}$ und Me_3SiPH_2 , H. Schäfer, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [4] Arbeitsvorschriften: **2**: Eine Lösung von **5** (hergestellt aus 117 mg (0.532 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 70 mL THF durch 10 min Bestrahlung, 150-W-Quecksilberhochdrucklampe, 12°C) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 118 mg (0.239 mmol) **1** in 10 mL THF gegeben und ca. 12 h weiter gerührt. Nach Zusatz von ca. 10 mL Florisil wird zur Trockne eingedunstet und mit Toluol/Pentan (2:1) an Florisil chromatographiert (Säule: Durchmesser ca. 2 cm, Länge ca. 5 cm). Das rote Eluat liefert beim Einengen 95 mg (45%) rubinrote Kristalle. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 2070$ (s), 2058 (s), 2002 (vs), 1895 (s), 1890 (br., vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 5.23$ (s, C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (213 K, THF, 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -36.7$ (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (233 K, CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 221.4$ (s, 2C, MoCO), 217.6 (s, 1C, CrCO), 216.0 (s, 4C, CrCO). – **3**: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2045$ (s), 2015 (br., vs), 1968 (br., vs), 1925 (br., vs), 1892 (br., vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 5.63$ (t, $^3J(\text{PH}) = 1.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, CH_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -78.5$ (s). – **4**: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2024$ (vs), 2018 (vs), 1960 (br., vs), 1940 (br., vs) cm^{-1} . – **3**: Zu einer Lösung von 118.0 mg (0.140 mmol) **6** in 4 mL Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 69.7 mg (0.140 mmol) **1** in 3 mL Dichlormethan, wobei nach ca. 10 s ein ziegelrotes, feinkristallines Pulver ausfällt. Nach 10 min Rühren wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingedunstet, die überstehende Lösung abpipettiert, der Niederschlag dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 153 mg (91%). Tropft man unter Rühren bei -78°C zur Lösung von 67.1 mg (0.079 mmol) **6** in 6 mL Dichlormethan eine Lösung von 39.4 mg (0.079 mmol) **1** in 1.5 mL Dichlormethan und läßt die klare Lösung verschlossen 4–5 d bei -15°C stehen, dann bilden sich in ca. 80% Ausbeute orange Kristalle. – **4**: 20.0 mg (0.0167 mmol) **3** werden sofort nach dem Lösen (Raumtemperatur) in 5 mL THF auf -80°C gekühlt. Beim Auftauen auf Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 5 mg (34%).
- [5] **3**: $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}$, $a = 17.411(4)$, $b = 10.635(4)$, $c = 17.161(3)$ Å, $\beta = 117.96(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.83 \text{ g cm}^{-3}$, 2194 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $2\theta \leq 50^\circ$), davon 1854 beobachtet mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, 172 Parameter; $R = 0.058$, $R_w = 0.055$. **4**: P_1 , $a = 12.421(5)$, $b = 10.430(2)$, $c = 11.380(2)$ Å, $\alpha = 107.09(1)$, $\beta = 102.80(2)$, $\gamma = 97.46(2)^\circ$; $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.16 \text{ g cm}^{-3}$, 4294 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), davon 3267 beobachtet mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $R = 0.0855$, $R_w = 0.0859$. Bei der Datensammlung trat ein Intensitätsabfall der drei Kontrollreflexe von 13.3% ein, der bei der Datenreduktion berücksichtigt wurde. Die Parameter des fehlgeordneten thf-Moleküls (ca. 1 mol pro Formeleinheit) sowie die der Wasserstoffatome sind nicht in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterle-

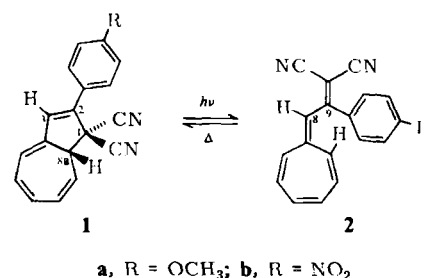
gungsnummer CSD 51002, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] a) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Marani, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1189; b) O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984; c) O. J. Scherer, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C 26.

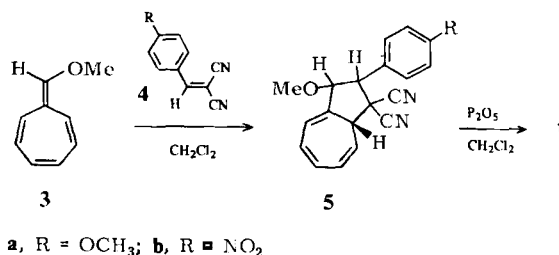
Lichtsensitive Dihydroazulene mit chromogenen Eigenschaften**

Von Jörg Daub*, Thomas Knöchel und
Albrecht Mannschreck

Zur Umwandlung von Sonnenenergie und zur Informationsspeicherung eignen sich Verbindungen mit photochromen und thermochromen Eigenschaften^[1]. Bei organischen Verbindungen ist dieses Verhalten oft mit reversiblen Valenzisomerisierungen verbunden. Beispielsweise wurde das Verbindungspaar Norbornadien – Quadricyclan erschöpfend im Hinblick auf die Anwendung bei der Energieumwandlung untersucht^[2]. Im folgenden wird gezeigt, daß die „Zehn-Elektronen-Reaktion“ zwischen dem Dihydroazulen **1** und dem 8-Vinylheptafulven **2** durch Tageslicht in die Richtung **1** → **2** und thermisch in die Richtung **2** → **1** gelenkt werden kann. Dieses Reaktionsverhalten, das sehr stark von den Arylgruppen an C-2 bzw. C-9 in den Verbindungen **1** bzw. **2** abhängt, könnte eine Anwendung bei der Informationsspeicherung ermöglichen^[3].



Die Dihydroazulene **1**^[6] wurden aus 8-Methoxyheptafulven **3**^[4] und den Dicyanethylenen **4** hergestellt. [8 + 2]-Cycloaddition führt regiospezifisch und quantitativ zu **5**. Sowohl **5a** als auch **5b** entstehen als Diastereomergemische^[5,6]. Die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 wird durch Methanoleliminierung mit Phosphorpentoxid eingeführt. In **1** ist die Bindung zwischen C-1 und C-8a in Lösung bei Raumtemperatur thermisch stabil. Zum Beweis



[*] Prof. Dr. J. Daub, T. Knöchel, Prof. Dr. A. Mannschreck
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. D. Andert, F. Kastner, P. Köhl und M. Muschiol danken wir für technische Assistenz.